



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 596 316 A1**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 93116861.1

(51) Int. Cl.⁵: **A01N 25/02, A01N 55/00**

Anmeldedatag: 19.10.93

(61) Priorität: **03.11.92 DE 4237070
21.11.92 DE 4239181**

(62) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.05.94 Patentblatt 94/19

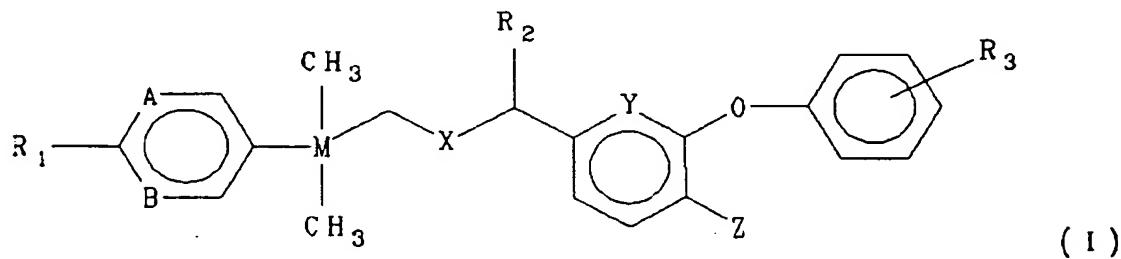
(63) Benannte Vertragsstaaten:
DE ES FR IT

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Brüningstrasse 50
D-65929 Frankfurt am Main(DE)**

(72) Erfinder: **Röchling, Hans, Dr.
Geierfeld 25
D-65812 Bad Soden/Taunus(DE)
Erfinder: Schubert, Hans-Herbert, Dr.
7-4-35-Oi, Shinagawa
Tokyo 140(DE)
Erfinder: Gunjima, Kohshi, 102 Lions
Mansion
Chiba Sannoh Daini,
3-2 Sannoh-cho,
Inage-ku
Chiba-shi, Chiba(JP)**

(54) **Wirkungsverstärkung von Neophanen, Azaneophanen und anderen Wirkstoffen durch Penetrationsmittel.**

(57) Die Erfindung betrifft Pflanzenschutzmittelformulierungen, die mindestens einen Wirkstoff aus der Gruppe Tebuconazole, EPN, Dimethylvinfos, Triazophos, Carbofuran, Phosphamidon, Endosulfan, Phenthione, Phorate, Monocrotophos, Fenthion, Methylparathion, Cartap, Diazinon, Chlorpyrifos, Ethofenprox, Chlorpyrifosmethyl, Cycloprothrin, Isoxathion, Imidacloprid, Flufenpropder und Verbindungen der Formel,



in der A und B CH, CR₄ und/oder N, X CH₂, O oder S, Y CH oder N, Z H oder F und M C oder Si bedeuten, und R₁, R₂, R₃ und R₄ die in der Beschreibung definierten Bedeutungen haben, und ein penetrationsförderndes Mittel enthalten. Die Formulierungen können, gegebenenfalls nach Verdünnung, zur Bekämpfung von Reisstengelbohrern verwendet werden.

EP 0 596 316 A1

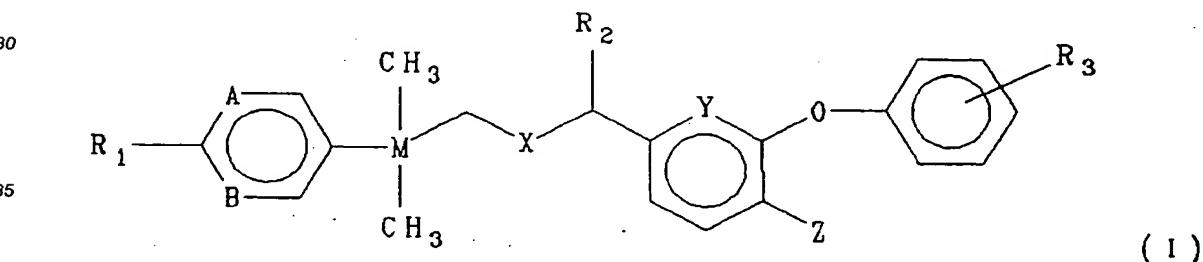
Wirkstoffe aus der Gruppe der Neophane und Azaneophane eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam (EP-A-224 024, EP-A-249 015, EP-A-288 810). In diesen Dokumenten sind auch die üblichen Formulierungstypen für Insektizide oder Akarizide beschrieben.

Speziell ausgearbeitete Formulierungen von Neophanen und Azaneophanen für die verschiedenen Kulturen und Anwendungsgebiete sind bekannt aus EP-A-443 405 (konzentrierte wässrige Emulsionen), EP-A-443 412 (hochkonzentrierte emulgierbare Konzentrate), EP-A-443 411 (wasserdispergierbare Granulate), DE-A-3828339 (stabile Stäube).

Alle genannten Formulierungstypen zeigten keine ausreichende Wirkung gegen Reisstengelbohrer, insbesondere den Reisstengelbohrer Chilo suppressalis, einen der Hauptschädlinge im Reisanbau Asiens. Ein Befall mit Chilo suppressalis kann zu deutlichen Ertragsverlusten führen, insbesondere in Korea und den südlichen Ländern Asiens.

Es wurde überraschend gefunden, daß durch Zusatz von penetrationsfördernden Ölen zu den Formulierungen von Neophanen und Azaneophanen und zu einer Reihe weiterer bekannter Reisstengelbohrer-Präparate wie zum Beispiel Ethofenprox und Cycloprothrin eine deutliche Wirkungssteigerung gegenüber Reisstengelbohrern wie Chilo suppressalis, Tryporyza incertulas, Tryporyza innotata, Chilotraea polychrysa, Sesamia inferens u. a. Lepidopteren wie Plutella sp. und auch gegen saugende Insekten, wie z. B. Aphis sp. erreicht werden kann. Insbesondere kann eine deutliche Wirkungssteigerung gegenüber dem Reisstengelbohrer Chilo suppressalis erreicht werden. Diese Wirkungssteigerung wurde in Laborversuchen gefunden und durch Feldtests unter praktischen Bedingungen bestätigt.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher neue Pflanzenschutzmittelformulierungen, enthaltend mindestens einen, vorzugsweise einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe Tebufenoizide, EPN, Dimethylvinfos, Triazophos, Carbofuran, Phosphamidon, Endosulfan, Phenthionate, Phorate, Monocrotophos, Fenthion, Methylparathion, Cartap, Diazinon, Chlorpyrifos, Ethofenprox, Chlorpyrifosmethyl, Cycloprothrin, Isoxathion, Imidacloprid, Flufenpropder und der Verbindungen der Formel I,



worin

- A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander CH, CR₄ oder N bedeuten,
- X CH₂, O oder S bedeutet,
- Y CH oder N bedeutet,
- Z H oder F bedeutet,
- R₁ und R₄ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, Halogen, (C₁-C₃)-Alkyl, (C₁-C₃)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder (C₁-C₄)-Halogenalkylthio bedeuten, oder
- R₁ und R₄ zusammen für -CH₂-O-CH₂- stehen,
- R₂ H, (C₁-C₃)-Alkyl, Ethinyl, Vinyl, Halogen oder Cyano bedeutet,
- R₃ und M H, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₃)-Alkoxy bedeutet C oder Si bedeutet, und ein penetrationsförderndes Mittel, das eine deutliche Wirkungssteigerung gegenüber Reisstengelbohrern, wie Chilo suppressalis, Tryporyza incertulas, Tryporyza innotata, Chilotraea polychrysa, Sesamia inferens u. a. Lepidopteren wie Plutella sp. und auch gegen saugende Insekten, wie z. B. Aphis sp. bewirkt.

Wirkstoffe der Formel I sind bevorzugt. Daneben sind auch die Wirkstoffe Ethofenprox (Trebon) und Cycloprothrin (Cyclosal) bevorzugt. Eine Wirkungsverstärkung kann insbesondere gegenüber Chilo suppressalis beobachtet werden.

Alkyl steht für einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest. Halogenalkyl steht für einen Alkylrest, in welchem die Wasserstoffatome teilweise oder vollständig durch Halogen ersetzt sind; entsprechendes gilt

für davon abgeleitete Reste, wie Halogenalkylthio. Unter Halogen versteht man Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor oder Chlor.

Bevorzugt sind in Formel I A und B gleich oder verschieden und bedeuten CH oder N, X bedeutet CH₂, R₁ bedeutet (C₁-C₃)-Alkoxy, R₂ bedeutet H, R₃ bedeutet H oder F und M ist Si.

5 Insbesondere bevorzugt unter den Verbindungen der Formel I ist diejenige, bei der M = Si, R₁ = Ethoxy, A und B jeweils = CH, X = CH₂, R₂ = H, Y = CH, Z = F und R₃ = H bedeuten (Silafluofen; Formel Ia).

Bei Zusatz folgender Stoffe wurde eine Wirkungssteigerung beobachtet:

Gemisch naphthenischer und paraffinischer Öle, wie z. B. ®Essobayol 90 von Exxon Chemical;

10 hochsiedende, naphthenische Mineralölprodukte, wie z. B. ®Enerthane 2367 und 2368 von Deutsche BP; hochsiedende aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z. B. ®Exsol D 280/310, 240/270 u.a., ®Varsol 240/270, 140, 120 u.a.;

hochsiedende lineare Paraffine, wie z. B. ®Norpar 15, 13, 12 und 8 von Exxon Chemical;

hochsiedende Isoparaffine, wie z. B. ®Isopar V, ®Isopar M, ®Isopar L etc. von Exxon Chemical;

15 vegetabilische Öle, wie z. B. Rapsöl, Baumwollsaatöl, Leinsamenöl, Soyaöl und Maisöl; Ester langkettiger Carbonsäuren, vorzugsweise mit bis zu 40 C-Atomen, wie z. B. Isopropylmyristat, Decyloleat, 2-Ethylhexyloleat, i-Butyloleat, Isopropylpalmitat und Oleyloleat; langkettige Alkohole, vorzugsweise mit bis zu 24 C-Atomen, wie z. B. Hexylalkohol, Octylalkohol, Decylalkohol, Oleylalkohol, 2-Octyldodecanol, 2-Hexyldecanol oder 2-Octyldecanol.

20 Eine besonders gute wirkungsverstärkende Eigenschaft bei den genannten Wirkstoffen, insbesondere bei den Verbindungen der Formel I haben ®Essobayol, ®Isopar V, Isopropylmyristat und 2-Octyldodecanol. Alle penetrationsfördernden Mittel können allein oder untereinander gemischt eingesetzt werden.

Die Mengenanteile, in denen die Penetrationsförderer in den Formulierungen enthalten sind, hängen von dem jeweiligen Wirkstoffgehalt ab. Im allgemeinen ist der Gehalt an Wirkstoff und Penetrationsmittel in der gleichen Größenordnung: beispielsweise enthält ein Staub mit 0,5 Gew.-% Wirkstoffgehalt in der Regel 0,5 ± 0,3 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 ± 0,1 Gew.-% Penetrationsmittel, und ein emulgierbares Konzentrat mit einem Wirkstoffgehalt von 20 Gew.-% enthält in der Regel 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.-% des Zusatzes. Es kann aber auch ein geringerer oder höherer Anteil an Penetrationsmittel eingesetzt werden.

30 Die Penetrationsmittel werden also in Mengenanteilen von 0,1 bis 65 Gew.-% angewandt; bevorzugt ist ein Zusatz von 0,5 bis 50 Gew.-%.

Der Wirkstoffgehalt kann 0,1 bis 80 Gew.-% betragen; bevorzugt ist ein Gehalt von 0,5 bis 60 Gew.-%.

Als Formulierungstypen, in denen sich die erfindungsgemäßen Mischungen von Wirkstoff und Penetrationsmittel zubereiten lassen, sind insbesondere emulgierbare Konzentrate, hochkonzentrierte wäßrige Emulsionen, Stäube und Granulate geeignet. Man erhält diese Formulierungen, indem man die Wirkstoffe, Penetrationsmittel und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe wie in den Beispielen angegeben hergestellt.

Folgende Hilfsstoffe können in den erfindungsgemäßen Formulierungen als Emulgatoren, Netzmittel, Lösungsmittel, Trägersubstanzen etc. eingesetzt werden:

Als nichtionische Emulgator-Komponente können beispielsweise verwendet werden: Tributylphenolpolyglykolether mit 10 bis 25 Mol Ethylenoxid, bevorzugt 20 Mol Ethylenoxid (®Sapogenat T200 - Hoechst AG); Fettsäurepolyglycolester mit 36 bzw. 40 Mol Ethylenoxid; (®Emulsogen EL und ®Emulsogen EL 400 - Hoechst AG); Blockoxalkylat, das aus 2 Gew.-% n-Butanol, 44 Gew.-% Propylenoxid und 54 Gew.-% Ethylenoxid besteht (Hoe S 3510 - Hoechst AG); iso-Tridecanolpolyglykolether mit 2 bzw. 4 Mol Ethylenoxid (®Genapol X-020 und ®Genapol X-040 - Hoechst AG);

45 C₁₂-C₁₄-Cocosfettalkohol mit 2,5 Mol Ethylenoxid (®Arlipon F von Henkel); Blockoxalkylate, wie z. B. Tributylphenol + 10 Mol Propylenoxid, oxethyliert mit 30 Mol Ethylenoxid (Hoe S 2435); ®Alfol 1620 + 15 Mol Propylenoxid, oxethyliert mit 30 Mol Ethylenoxid (Hoe S 2436); Polypropylenglycol 3000 + 40 Gew.-% Ethylenoxid (Hoe S 1816-1); Polypropylenglykol 3000 + 60 Gew.-% Ethylenoxid (Hoe S 1816-2) (letztere alle von Hoechst AG).

50 Es können auch Mischungen der genannten nichtionischen Emulgatoren eingesetzt werden. Der Mengenanteil an nichtionischen Emulgatoren beträgt 1 - 18 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 13 Gew.-%.

Als anionaktive Emulgatoren können z.B. verwandt werden: Salze der Dodecylbenzolsulfonsäure, Salze der gegebenenfalls chlorierten (C₁₃-C₁₈)-Alkansulfonsäuren, ferner Emulgatoren aus der Gruppe der (C₁₀-C₁₆)-Alkylmono bis hexaglykol- ethersulfatsalze und der -(C₁₄-C₁₉)-Alkenolsulfatsalze. Insbesondere ist es günstig, die Salze der Dodecylbenzolsulfonsäure einzusetzen. Der Begriff Salze steht für Alkali-, Erdalkali- oder Ammoniumsalze, bevorzugt für Na- oder Ca-Salze. Insbesondere bevorzugt ist das Ca-Salz der Dodecylbenzolsulfonsäure (Phenylsulfonat Ca, Hoechst AG).

EP 0 596 316 A1

Der Anteil des anionaktiven Emulgators in der fertigen Formulierung beträgt 0,5 bis 8,0 Gew.-%, z. B. 1,0 bis 5,0 Gew.-%.

Als Lösungsmittel werden beispielsweise verwendet: aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Xylool, @Solvesso 100, 150 oder 200 von Exxon Chemical, sowie langkettige Alkohole, wie z. B. n-Octanol, Isooctanol oder n-Hexanol.

Für Stäube und Granulate werden als Trägersubstanzen beispielsweise eingesetzt: Aluminiumsilikate aus mineralischer Herkunft, wie z. B. @Shokozan DL Clay, @Goshima DL Clay, @Fubasami DL Clay und @Showa DL Clay; Talkum; Calciumcarbonat (z. B. @Mikhart von Provencal S.A., Brignoles, Frankreich) oder Magnesiumsulfat (z. B. S2100 A von Conex GmbH, Köln); natürliche Tone wie Kaolin, Bentonit, Fullers Erde, Montmorillonit, Attapulgite oder Diatomeenerde, Kieselgur oder synthetische Ca-Silikate (Winnacker-Küchler, "Insecticide Technologie"; Watkins, "Handbook of Insecticide Dust Diluents and Carriers", 2nd Ed., Darland et al.; Cadwell N.J.; H. v. Olphen, "Introduction to Clay Colloid Chemistry", 2nd Ed., U. Wiley & Sons, New York).

In besonderen Fällen sind auch die basisch gefällten Kieselsäuren (z. B. Durosil) zu erwähnen, die bei den Formulierungen in einzelnen Fällen zur Erhöhung der Lagerstabilität beitragen können.

Die folgenden Beispiele der Herstellung und für die biologische Wirkung sollen die Erfindung erläutern, ohne daß diese darauf beschränkt wäre:

Emulgierbare Konzentrate

20

Beispiel 1

20.0 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia

4.2 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca

25 3.7 Gew.-% Hoe S 3510 - Hoechst AG

10.0 Gew.-% @Essobayol 90

62.1 Gew.-% @Solvesso 200

Die Komponenten werden unter Röhren in @Solvesso 200 gelöst. Der Anteil an @Essobayol 90 kann bis zu 30 Gew.-% gesteigert werden bei entsprechender Reduktion des Lösungsmittels @Solvesso 200.

30 Bei @Essobayol 90-Gehalten über 30 Gew.-% muß die Emulgator-Zusammensetzung des emulgierbaren Konzentrates geändert werden:

Beispiel 2

35 30.0 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia

3.3 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca

8.7 Gew.-% @Emulsogen EL

3.0 Gew.-% @Arlipon F

40 40.0 Gew.-% @Essobayol 90

15.0 Gew.-% n-Hexanol

Wirkstoff und Emulgatoren sowie Penetrationsmittel @Essobayol 90 werden unter Röhren mit dem Lösungsmittel gemischt, bis eine klare Lösung entstanden ist.

Beispiel 3

45

20.0 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia

4.3 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca

3.6 Gew.-% Hoe S 3510 - Hoechst AG

10.0 Gew.-% Isopropylmyristat

50 62.1 Gew.-% @Solvesso 200

Herstellung wie bei Beispiel 1 und 2 beschrieben.

Der Anteil an Isopropylmyristat in der Formulierung kann bis auf 30 Gew.-% gesteigert werden bei entsprechender Reduktion des Gehaltes an @Solvesso 200.

Bei höheren Anteilen an Isopropylmyristat muß eine andere Emulgator-Zusammensetzung gewählt werden.

EP 0 596 316 A1

Beispiel 4

- 23,0 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia
3,9 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca
5 8,1 Gew.-% @Emulsogen EL
40,0 Gew.-% Isopropylmyristat
25,0 Gew.-% @Solvesso 200
Herstellung wie bei Beispiel 1 und 2 beschrieben.
Der Anteil an Isopropylmyristat kann in dieser Zusammensetzung bis auf 50 Gew.-% gesteigert werden
10 bei entsprechender Reduktion des Lösungsmittels @Solvesso 200.

Beispiel 5

- 22,0 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia
15 4,3 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca
2,9 Gew.-% @Sapogenat T200
8,0 Gew.-% @Emulsogen EL
10,0 Gew.-% 2-Octyldodecanol
52,8 Gew.-% @Solvesso 200
22 Herstellung wie bei Beispiel 1 und 2 beschrieben.
Der Gehalt an 2-Octyldodecanol kann bis auf 20 Gew.-% erhöht werden bei gleichzeitiger Reduktion
des Gehaltes an @Solvesso 200.
Bei höheren Anteilen an 2-Octyldodecanol in der Formulierung muß die Zusammensetzung der
Emulgatoren und das Lösungsmittel verändert werden:
25

Beispiel 6

- 22,0 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia
5,1 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca
32 6,9 Gew.-% @Emulsogen EL
3,0 Gew.-% @Arlipon F
25,0 Gew.-% 2-Octyldodecanol
38,0 Gew.-% n-Hexanol
In dieser Rezeptur kann das Penetrationsmittel 2-Octyldodecanol bis auf 50 Gew.-% erhöht werden bei
35 gleichzeitiger Reduktion des n-Hexanol.

Beispiel 7

- 22,00 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia
40 4,25 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca
3,65 Gew.-% Hoe S 3510 - Hoechst AG
20,00 Gew.-% Rapsöl
50,10 Gew.-% @Solvesso 200
Die Herstellung erfolgt wie in Beispiel 1 und 2 beschrieben.
45 In Analogie zu den Beispielen 1 bis 7 werden weitere emulgierbare Konzentrate mit einem Wirkstoffgehalt von 5, 10, 40 und 45 Gew.-% hergestellt.

Konzentrierte wässrige Emulsion

- 50 Beispiel 8

a)
21,2 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia
1,7 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca
55 2,4 Gew.-% Hoe S 3510 - Hoechst AG
3,0 Gew.-% @Arlipon F
20,0 Gew.-% Isopropylmyristat

EP 0 596 316 A1

Die einzelnen Komponenten werden gemischt und bei 40 °C gerührt bis eine klare Lösung entstanden ist.
Anschließend werden

- b) 51,7 Gew.-% Wasser unter Rühren zur Lösung a) getropft. Nach dem Zutropfen wird noch 3 Stunden bei 30 °C gerührt. Es entsteht eine Emulsion mit einer Tröpfchengröße von 50 % < 0,38 µm.

5 Bei Eingabe von 5 ml der emulgierbaren Konzentrate nach Beispiel 1 bis 7 bzw. 5 ml konzentrierter wäßriger Emulsion nach Beispiel 8 in 95 ml CIPAC-Standard Wasser D (CIPAC MT 18.1.4, CIPAC Handbook, Vol. 1, S. 878 (1970)) von 30 °C und umschütteln, wie bei CIPAC MT 36.1.1 (ebenda, S. 910) beschrieben, wird nach 6 Stunden Standzeit bei 30 °C keine ölige Abscheidung beobachtet.

10 Damit entsprechen die Formulierungen in Bezug auf Emulsionsstabilität den internationalen Prüfbestimmungen.

In Analogie zu Beispiel 8 werden weitere konzentrierte wäßrige Emulsionen mit einem Wirkstoffgehalt von 5, 10, 30 und 40 Gew.-% hergestellt.

Staub-Formulierung

Beispiel 9

a)

43,0 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia

20 4,4 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca

7,6 Gew.-% ®Emulsogen EL

3,0 Gew.-% ®Sapogenat T 200

42,0 Gew.-% Isopropylmyristat

Unter leichtem Erwärmen auf 30 °C werden die Komponenten unter Rühren gemischt, bis eine homogene
25 Lösung erhalten wird.

b) 50,0 Gew.-% Lösung a) werden auf 50,0 Gew.-% ®Durosil getropft, die im Pflugscharmischer bewegt werden. Bis zur vollständigen Adsorption wird noch 15 Min. gemischt.

c) 4 %iger Staub

30 20,0 Gew.-% des Adsorbates b) werden im Pflugscharmischer mit 80,0 Gew.-% Shokozan DL Clay 15 Min. intensiv gemischt.

Es wird so eine homogene Staubformulierung erhalten.

Korngröße: 50 % der Teilchen < 22 µm.

Durch Verwendung von geringeren oder höheren Mengen des Adsorbates b) beim Mischungsvorgang
c) können geringer oder höher konzentrierte Stäube, beispielsweise mit einem Wirkstoffgehalt von 2, 8 und
35 15 Gew.-%, hergestellt werden.

Granulat-Formulierung

Beispiel 10

40

a)

1,1 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia

0,3 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca

0,7 Gew.-% ®Emulsogen EL

45 1,4 Gew.-% Isopropylmyristat

Die Komponenten werden unter Rühren bei 30 °C gemischt, bis eine klare Lösung erhalten wird.

Die so erhaltene Lösung a) wird auf

50 b) 94,0 Gew.-% CaCO₃-Granulat-Träger (Mikhart 0,35 - 0,7), der im Pflugscharmischer bewegt wird, aufgetragen. Nach 15 Min. werden 2,5 Gew.-% Kieselgur 12 O zum Abtrocknen aufgegeben. Danach wird noch weitere 5 Minuten am Pflugscharmischer gemischt.

Man erhält so ein homogenes Granulat mit einer Partikelgröße von 0,25 - 0,9 mm.

In Analogie zu Beispiel 10 werden weitere Granulat-Formulierungen mit einem Wirkstoffgehalt von 0,5; 2 und 4 Gew.-% hergestellt.

EP 0 596 316 A1

Vergleichsformulierung ohne Penetrationsförderer

Emulgierbares Konzentrat

5 Beispiel 11

21,0 Gew.-% Wirkstoff der Formel Ia

3,0 Gew.-% @Sapogenat T 200

4,4 Gew.-% Phenylsulfonat-Ca

10 7,6 Gew.-% @Emulsogen EL

64,0 Gew.-% @Solvesso 200

Die Komponenten werden gerührt, bis eine klare Lösung entstanden ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Beispiele zur biologischen Wirkung

Tabelle I

5

Insect dipping-Methode bei Anwendung von 200 ppm Wirkstoff; Beurteilung
5 Tage nach Applikation.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Formulierung	Anteil Penetrations- mittel in der Formulierung	% Abtötung	
		Chilo suppressalis	Plutella xylostella
Beispiel 11 (Vergleichs- formulierung)	ohne Penetrationsmittel	0	70
Beispiel 1	10 % °Essobayol 90	98	100
Beispiel 1	15 % °Essobayol 90	100	100
Beispiel 1	20 % °Essobayol 90	98	100
Beispiel 1	25 % °Essobayol 90	98	100
Beispiel 1	30 % °Essobayol 90	100	100
Beispiel 3	10 % Isopropyl- myristat	83	100
Beispiel 3	15 % Isopropyl- myristat	90	100

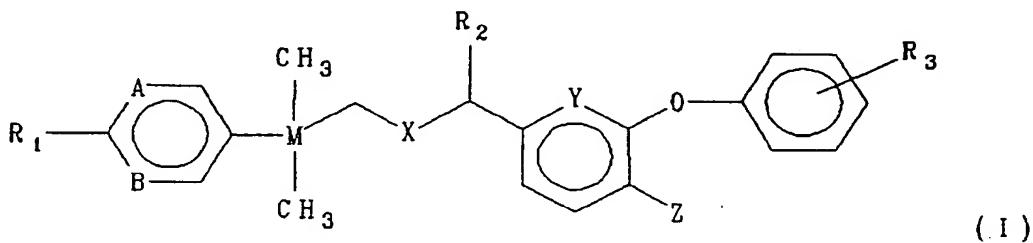
Formulierung	Anteil Penetrations- mittel in der Formulierung	% Abtötung	
		Chilo suppressalis	Plutella xylostella
Beispiel 3	20 % Isopropyl- myristat	100	100
Beispiel 3	25 % Isopropyl- myristat	98	100
Beispiel 3	30 % Isopropyl- myristat	100	100
Beispiel 4	40 % Isopropyl- myristat	90	100
Beispiel 4	50 % Isopropyl- myristat	90	100
Beispiel 5	10 % 2-Octyl- dodecanol	48	100
Beispiel 5	15 % 2-Octyl- dodecanol	73	100
Beispiel 5	20 % 2-Octyl- dodecanol	75	100

Tabelle II

Freilandversuch an Reisstengelbohrer (Chilo suppressalis)		
Formulierung	Verdünnungsrate	% Kontrolle
Beispiel 11 (Vergleichsformulierung)	1500 x	45,5
Beispiel 11 (Vergleichsformulierung)	2000 x	0
Beispiel 3 (20 % Isopropylmyristat)	2000 x	96,0
Beispiel 3 (20 % Isopropylmyristat)	3000 x	92,8

Patentansprüche

1. Pflanzenschutzmittelformulierung, enthaltend mindestens einen Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe
 Tebufenozide, EPN, Dimethylvinfos, Triazophos, Carbofuran, Phosphamidon, Endosulfan, Phenthioate,
 5 Phorate, Monocrotophos, Fenthion, Methylparathion, Cartap, Diazinon, Chlorpyrifos, Ethofenprox, Chlor-
 pyrifosmethyl, Cycloprothrin, Isoxathion, Imidacloprid, Flufenpropder und Verbindungen der Formel I,



worin

- A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander CH, CR₄ oder N bedeuten,
 20 X CH₂, O oder S bedeutet,
 Y CH oder N bedeutet,
 Z H oder F bedeutet,
 R₁ und R₄ gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander H, Halogen, (C₁-C₃)-Alkyl,
 25 (C₁-C₃)-Halogenalkyl, (C₁-C₃)-Alkoxy, (C₁-C₃)-Halogenalkoxy, (C₁-C₄)-Alkylthio oder
 (C₁-C₄)- Halogenalkylthio bedeuten, oder
 R₁ und R₄ zusammen für -CH₂-O-CH₂- stehen,
 R₂ H, (C₁-C₃)-Alkyl, Ethinyl, Vinyl, Halogen oder Cyano bedeutet,
 R₃ H, Halogen, (C₁-C₄)-Alkyl oder (C₁-C₃)-Alkoxy bedeutet und
 30 M C oder Si bedeutet,
 und ein penetrationsförderndes Mittel.

2. Formulierung gemäß Anspruch 1, worin in Formel I
 A und B gleich oder verschieden und CH oder N bedeuten, X CH₂ bedeutet, R₁ (C₁-C₃)-Alkoxy
 35 bedeutet, R₂ H bedeutet, R₃ H oder F bedeutet und M = Si ist.
3. Formulierung gemäß Anspruch 1 oder 2, worin in Formel I
 M = Si, R₁ = Ethoxy, A und B jeweils = CH, X = CH₂, R₂ = H, Y = CH, Z = F und R₃ = H
 bedeuteten.
- 40 4. Formulierung gemäß Anspruch 1, enthaltend Ethofenprox oder Cycloprothrin als Wirkstoff.
5. Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, in welcher der Wirkstoffgehalt 0,1 bis 80 Gew.-%
 und der Gehalt an Penetrationsmittel 0,1 bis 65 Gew.-% beträgt.
- 45 6. Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, welche mindestens einen weiteren Hilfsstoff
 vorzugsweise aus der Gruppe der Emulgatoren, Netzmittel, Lösungsmittel und Trägersubstanzen
 enthält.
- 50 7. Verfahren zur Herstellung einer Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
 zeichnet, daß man Wirkstoffe, Penetrationsmittel und gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe vermischt.
8. Verwendung eines Penetrationsmittels zur Steigerung der Wirkung eines wie im Anspruch 1 definierten
 Wirkstoffs zur Bekämpfung von Reisstengelbohrern.
- 55 9. Verwendung einer Formulierung gegebenenfalls nach gebrauchsfertiger Verdünnung zur Bekämpfung
 von Reisstengelbohrern, vorzugswise von Chilo suppressalis u. a. Lepidopteren, wie z. B. Plutella sp.
 oder Aphis sp..

EP 0 596 316 A1

10. Verfahren zur Bekämpfung von Reisstengelbohrern, vorzugsweise von Chilo suppressalis u. a. Lepidopteren, wie z. B. Plutella sp. oder Aphis sp., dadurch gekennzeichnet, daß man die Insekten bzw. die befallenen Pflanzen oder die Anbauflächen mit einer gegebenenfalls gebrauchsfertig verdünnten Formulierung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 behandelt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 6861

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)
X	EP-A-0 415 568 (ICI) * Ansprüche 1-3,10 * ---	1-10	A01N25/02 A01N55/00
X	GB-A-1 216 360 (TETSUO TAKAHASHI) * Seite 1, Zeile 44 - Zeile 47 * * Seite 2; Beispiel 2 * ---	1,5-10	
X	CHEMICAL PATENTS INDEX, DOCUMENTATION ABSTRACTS JOURNAL Week 9003, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-20246/03 & JP-A-01 301 605 (DAINIPPON JOCHUGIKU) 5. Dezember 1989 * Zusammenfassung * ---	1-10	
X	CHEMICAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Week 8809, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-061248 & JP-A-63 017 802 (MITSUI TOATSU) 25. Januar 1988 * Zusammenfassung * ---	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
X	CHEMICAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL Week 8652, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 86-341881/52 & JP-A-61 254 507 (MITSUBISHI CHEM) 12. November 1986 * Zusammenfassung * ---	1,5-10	A01N
X,D	EP-A-0 443 412 (HOECHST) * Ansprüche 1-4 * * Seite 5, Zeile 40 - Zeile 42 * ---	1-10 -/-	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchesort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
DEN HAAG	7. Februar 1994	Decorte, D	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze		
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist		
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument		
O : nichtschriftliche Offenbarung	L : aus andern Gründen angeführtes Dokument		
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 6861

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)	
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CLS)	
X,D	DE-A-38 28 339 (HOECHST) * Anspruch 1 * * Seite 3, Zeile 55 - Zeile 60 * ----	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.CLS)	
X	FR-A-2 204 355 (BRITISH PETROLEUM) * Seite 1, Zeile 4 - Zeile 8 * -----	1		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt				
Recherchort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer		
DEN HAAG	7. Februar 1994	Decorte, D		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE				
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze			
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist			
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument			
: nichtschriftliche Offenbarung	L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument			
P : Zwischenliteratur	& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

